

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
 - GRAY SCALE DOCUMENTS
-

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-41471

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月22日

C 07 D 263/28

A 01 N 43/76

43/78

C 07 D 277/18

7624-4C

7215-4H

F-7215-4H

7330-4C

審査請求 未請求 発明の数 3 (全10頁)

⑭ 発明の名称 オキサ(チア)ゾリジン誘導体、その製造法及び殺ダニ剤

⑮ 特 願 昭61-186454

⑯ 出 願 昭61(1986)8月8日

⑰ 発 明 者 石 光 圭 一 神奈川県小田原市扇町5-14-12-128
 ⑰ 発 明 者 今 川 博 之 神奈川県中郡大磯町高麗2-6-23
 ⑰ 発 明 者 山 田 富 夫 神奈川県平塚市花水台25-11
 ⑰ 発 明 者 松 田 遼 彦 神奈川県小田原市扇町5-14-12-253
 ⑰ 発 明 者 北 川 幸 夫 神奈川県小田原市中里191-2
 ⑰ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
 ⑰ 代 理 人 弁理士 横山 吉美

明 細 書

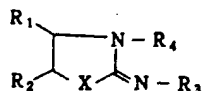
1. 発明の名称

オキサ(チア)ゾリジン誘導体、その製造法

及び殺ダニ剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

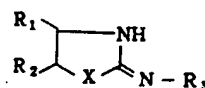


(式中、Xは酸素原子又は硫黄原子を、 R_1 は低級アルキル基を、 R_2 はハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルキル基、低級アルコキシ基、もしくはメチレンジオキシ基で置換されていてもよいフェニル基を、 R_3 はハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルコキシ基もしくは低級アルキル基で置換されていてもよいフェニル基、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい低級脂肪族炭化水素基、低級アルコキシ基、又は式 $-NHR_5$ (式中、 R_5

は低級アルキル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基を示す。)で表わされる基を、 R_4 は低級脂肪族炭化水素基、式 $-C=NR_6$ (式

中、 R_6 は水素原子又は低級アルキル基を、 R_7 はハロゲン原子もしくは低級アルキル基で置換されていてもよいフェニル基を示す。)で表わされる基、又は式 $-CONHR_8$ (式中、 R_8 は低級脂肪族炭化水素基、5~7員のシクロアルキル基、ハロゲン原子もしくは低級アルキル基で置換されていてもよいフェニル基又は含酸素6員複素環基を示す。)で表わされる化合物。

(2) 一般式



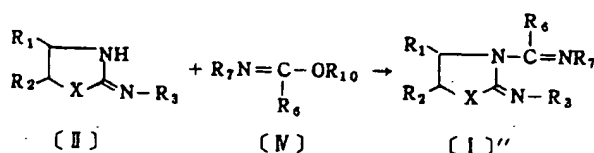
(式中、 R_1 は低級アルキル基を、 R_2 はハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルキル基、低級アルコキシ基、もしくはメチレンジオキシ基で置換されていてもよいフェニル

(式中、 R_1 は低級アルキル基を、 R_2 はハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルキル基、低級アルコキシ基、もしくはメチレンジオキシ基で置換されていてもよいフェニル基を、 R_3 はハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい低級アルコキシ基もしくは低級アルキル基で置換されていてもよいフェニル基、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい低級脂肪族炭化水素基、低級アルコキシ基、又は式 $-NHR_5$ (式中、 R_5 は低級アルキル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基を示す。) で表わされる基を、 R_4 は低級脂肪族炭化水素基、式 $-C(=NR_7)R_6$ (式中、 R_6 は水素原子又は低級アルキル

基を、 R_7 はハロゲン原子もしくは低級アルキル基で置換されていてもよいフェニル基を示す。) で表わされる基、又は式 $-CONHR_8$ (式中、 R_8 は低級脂肪族炭化水素基、5~7員のシクロアルキル基、ハロゲン原子もしくは低級アルキル基で置換されていてもよいフェニル基又は含酸素6員複素環基

にアルコキシド類、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7 (以下DBUとかく) 等が使用できる。

(b) R_4 : $-C(=NR_7)R_6$ の場合 ;



(式中、 R_{10} は低級アルキル基を示す。)

反応は有機溶媒中、塩基の存在下、0℃から用いる溶媒の沸点までで30分から10数時間行う。

有機溶媒としてはDMF、THF、DMSO、ジオキサン、アルコール類、ベンゼン、トルエン等通常の溶媒が使用できる。

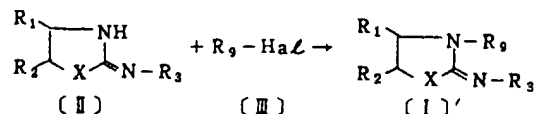
塩基としてはナトリウムハイドライド、アルコキシド類、^{トリエチルアミン}(TEA)、DBU等が使用できる。

(c) R_4 : $-CONHR_8$ の場合 ;

を示す。) で表わされる基を示す。) で表わされる化合物、その製造法及び殺ダニ剤である。

本発明は下記に示す方法により製造することができる。

(a) R_4 : 低級脂肪族炭化水素の場合 ;

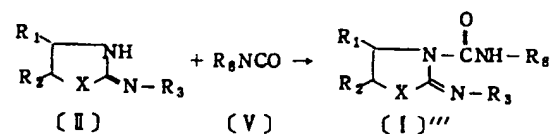


(式中、 R_9 は低級脂肪族炭化水素基を、 HaL はハロゲン原子を示す。)

反応は有機溶媒中、塩基の存在下、-20℃から用いる溶媒の沸点まで、好ましくは0℃~50℃で1時間から数10時間行うが、ナトリウムハイドライド等の塩基を用い、一般式[II]で表わされる化合物の塩を形成させた後、一般式[III]で表わされる化合物を反応させる方が好ましい。

有機溶媒としてはDMF、THF、DMSO、ジオキサン、アルコール類等が使用できる。

塩基としては前記ナトリウムハイドライドの他



反応は有機溶媒中、塩基の存在下、-20℃~60℃、好ましくは0℃から室温で1時間から数10時間行う。

有機溶媒としてはDMF、DMSO、THF、ジオキサン、ベンゼン、酢酸エチル等が使用できる。

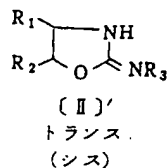
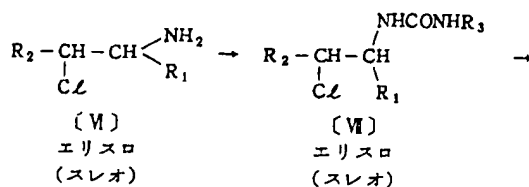
塩基としてはTEA、DBU、ピリジン等が使用できる。

(a)、(b)、(c)いずれの方法で反応した場合も反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的物を得ることができる。

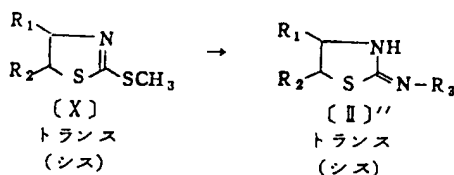
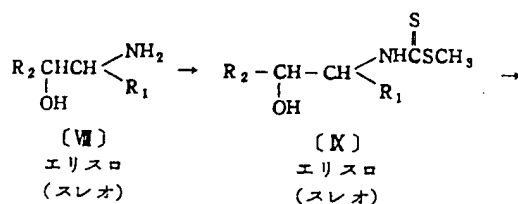
本発明化合物の構造はIR、NMR、MASS等から決定した。

尚、一般式[II]で表わされる原料化合物は例えば下記反応式に従って製造することができる。

(1) X : O の場合 ;



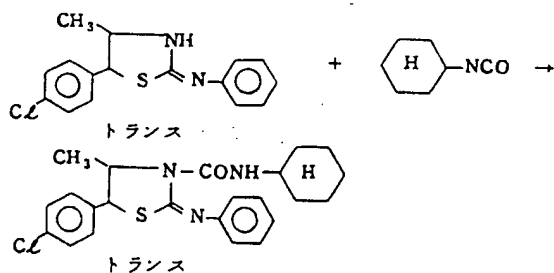
(2) X : S の場合 :



DMSO 30 ml 中にトランス-5-(4-クロロフェニル)-4-メチル-2-メチルイミノ-オキサゾリジン 2.2 g を加え、その中に冷却下シクロヘキシルイソシアナート 1.3 g と DBU 1 滴を滴下し、室温で一晩撹拌した。

反応終了後、反応液を氷水に入れ、酢酸エテルで抽出、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで分離精製して目的物 2.8 g を得た。
 $n_D^{21} 1.5510$

実施例 2 トランス-5-(4-クロロフェニル)-3-シクロヘキシルカルバモイル-4-メチル-2-フェニルイミノ-チアゾリジン (化合物番号 21) :

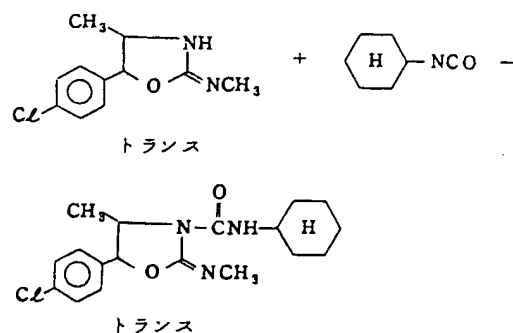


また、本発明化合物は上記原料の製造からも明らかなようにオキサ(チア)ゾリジン環の 4 位、5 位に関するトランス体、シス体、さらには R 体、S 体等の異性体が存在するが、本発明はこれらの異性体をすべて含むものである。

(実施例)

次に実施例を挙げ本発明化合物を更に詳細に説明する。

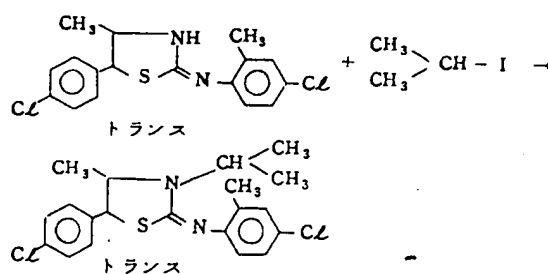
実施例 1 トランス-5-(4-クロロフェニル)-3-シクロヘキシルカルバモイル-4-メチル-2-メチルイミノ-オキサゾリジン (化合物番号 1) :



DMSO 30 ml 中にトランス-5-(4-クロロフェニル)-4-メチル-2-フェニルイミノ-チアゾリジン 1.5 g を加え、その中に冷却下シクロヘキシルイソシアナート 0.7 g と DBU 一滴、滴下し、室温で一晩撹拌を行なった。

反応終了後、反応液を氷水に入れ、酢酸エテルで抽出、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで分離精製して目的物 1.7 g を得た。
 m.p. 116.5 ~ 118 °C

実施例 3 トランス-2-(4-クロロ-2-メチルフェニルイミノ)-5-(4-クロロフェニル)-4-メチル-3-イソプロピルチアゾリジン (化合物番号 41) :



DMF 20 ml 中にトランス-2-(4-クロロ-2-メチルフェニルイミノ)-5-(4-クロロフェニル)-4-メチルチアゾリジン 2.0 g を溶解させ、氷冷下ナトリウムハイドライド (60%) を 0.25 g 加え 1 時間撹拌した。

次にこの溶液中にイソピロピルアイオダイド 1.2 g を氷冷下滴下し、さらに室温で一夜撹拌を行った。

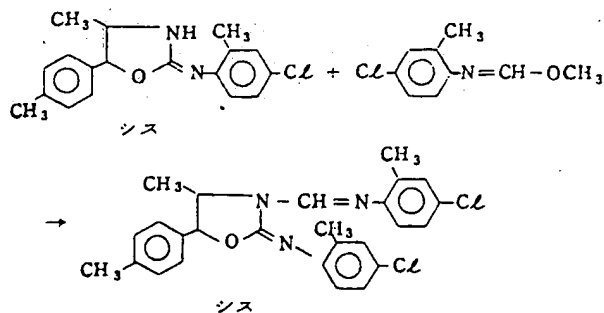
反応終了後、反応液を氷水に入れ、酢酸エチルで抽出し、水洗、無水硫酸マグネシウム乾燥後、減圧濃縮し得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで分離精製して目的物 1.4 g を得た。

n_D^{25} 1.5987

実施例 4 シス-2-(4-クロロ-2-メチルフェニルイミノ)-4-メチル-5-(4-メチルフェニル)-3-(4-クロロ-2-メチルフェニルイミノメチル)-オキサゾリジン (化合物番号 65) :

することにより目的物 1.3 g を得た。m.p. 142° ~ 144°C

次に本発明化合物の代表例を第 1 表に示す。



DMF 20 ml 中にシス-2-(4-クロロ-2-メチルフェニルイミノ)-4-メチル-5-(4-メチルフェニル)オキサゾリジン 1.5 g を溶解させ氷冷下ナトリウムハイドライド (60%) 0.2 g を加え 1 時間撹拌を行なった。

次にメチル 4-クロロ-2-メチルフェニルホルムイミデート 0.9 g を氷冷下加え、さらに室温で 4 時間撹拌を行なった。

















反応終了後、反応液を氷水に入れ、ベンゼン抽出し、水洗、無水硫酸マグネシウム乾燥後、減圧濃縮して油状物を得た。


















これを n-ヘキサンで結晶化後エタノール洗浄

表 1 式

化合物 番号	構造式					物理恒数 () 融点℃
	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
1	O	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-CONH-C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5510 (110~113)
2	•	•	C ₆ H ₅	•	•	n _D ²⁰ 1.5020 (87~90)
3	•	•	CF ₃	•	•	n _D ²⁰ 1.5409 (87~90)
4	•	•	CH ₃	•	•	n _D ²⁰ 1.5390 (87~90)
5	•	•	CH ₃	•	•	n _D ²⁰ 1.5390 (87~90)
6	•	•	CH ₃ O-C ₆ H ₄	•	•	n _D ²⁰ 1.5390 (87~90)
7	•	•	C ₆ H ₅	•	•	n _D ²⁰ 1.5390 (87~90)
8	•	•	CH ₃	•	•	n _D ²⁰ 1.5392 (87~95)
9	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5355 (106~109)
10	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5355 (106~109)
11	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5355 (106~109)
12	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5355 (106~109)
13	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5355 (106~109)

14	O	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-CONH-C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5386 (69~72)
15	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5765 (98~100)
16	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5865 (139~143)
17	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5265 (1165~118)
18	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5632 (70~72)
19	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5632 (81~84)
20	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5632 (180~182)
21	S	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5586 (119~120)
22	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5586 (119~120)
23	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5586 (119~120)
24	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5586 (119~120)
25	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5586 (119~120)
26	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5586 (119~120)
27	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5586 (119~120)
28	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5586 (119~120)
29	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5586 (119~120)
30	•	•	•	•	•	n _D ²⁰ 1.5586 (119~120)

31	S	CH ₃		H	-CONH- 	トランス	油状物 *2
32	,	,		CH ₃	,	,	(120~123)
33	,	,	,	-CH ₂ CH=CH ₂	,	,	(118~120)
34	,	,	,	-CH ₂ C≡CH	,	,	(143~145)
35	,	,	,	-OC ₂ H ₅	,	,	n _D ²⁰ 1.5547
36	,	,		,	,	,	n _D ²⁰ 1.6142
37	,	,	,		-CONH- 	,	n _D ²⁵ 1.5891
38	,	,	,	,	-CONHC ₂ H ₅	,	(117~119)
39	,	,	,	,	-CH ₂ CH=CH ₂	,	n _D ²⁶ 1.6177
40	,	,	,	,	-CH ₂ C≡CH	,	n _D ²⁶ 1.6212
41	,	,	,	,	-CH<  CH ₃	,	n _D ²⁶ 1.5987
42	,	,	,		-CONH- 	,	油状物 *3
43	,	,	,	,	-CONH- 	,	(115~117)
44	,	,	,	-CH ₃	-CONH- 	シス	n _D ²⁷ 1.5658
45	,	,	,		,	,	n _D ²⁵ 1.5697
46	,	,	,			,	(139~143)
47	,	,	,			,	(79~81)

48	S	CH ₃			-CONH- 	シス	(78~80)
49	,	,	,		,	,	(80~82)
50	O	,			,	,	(160~162)
51	,	,	,	,	-CONH- 	,	(199~201)
52	,	,	,	,	-CONHC ₂ H ₅	,	(146~147)
53	,	,	,	,	-CH ₂ CH=CH ₂	,	n _D ²⁵ 1.5735
54	,	,	,	,	-CH ₂ C≡CH	,	n _D ²⁵ 1.5608
55	,	,	,	,	-CH<  CH ₃	,	(90~94)
56	,	,	,		-CONH- 	,	(107~110)
57	,	,	,	,	-CONH- 	,	(137~148)
58	,	,	,	,	-CONHC ₂ H ₅	,	(85~87)
59	S	,			-CONH- 	トランス	n _D ²⁵ 1.5796
60	,	,	,	,	-CONHCH ₂ CH=CH ₂	,	n _D ²⁵ 1.5875
61	,	,	,	,	-CONHC ₂ H ₅	,	n _D ²⁵ 1.5633
62	,	,	,	,	-CH ₂ CH=CH ₂	,	n _D ²⁵ 1.5885
63	,	,	,	,	-CH=N- 	,	(55~57)
64	,	,	,		-CONH- 	シス	(70~71)

65	O	CH ₃				シス	(142~144)
66	,	,	,			,	(150~151)
67	,	,	,	CH ₃		トランス	※

NMR スペクトラム δ TMS
CDCl₃

	*1 NMR シス	0.9 (d 6H, 3H)	(d 6H, 3H)	トランス 0.9~2.0 (m 13H)		シス		トランス	
		0.9~2.0 (m 10H)		2.96 (s 3H)					
		3.0 (s 3H)		3.4~3.9 (m 1H)					
		3.4~3.9 (m 1H)		4.1~4.4 (m 1H)					
		4.4~4.7 (m 1H)		4.8 (d 4H, 1H)					
		5.32 (d 6H, 1H)		5.9 (s 2H)					
		5.93 (s 2H)		6.6~6.8 (m 3H)					
		6.6~6.8 (m 3H)		9.35 (d 7H, 1H)					
		9.25 (d 7H, 1H)							
	*2 NMR	0.9~2.1 (m 13H)							
		3.45~3.9 (m 1H)							
		4.05~4.35 (m 1H)							
		4.4 (d 8H, 1H)							
		7.25~7.55 (m 5H)							
	*3 NMR	1.7 (d 7H, 3H)							
		4.15 (s 1H)							
		5.05~5.3 (m 1H)							
		6.9~7.7 (m 13H)							
	*4 NMR	1.55 (d 6H, 3H)							
		2.17 (s 3H)							
		2.92 (s 3H)							
		3.06 (s 3H)							
		4.3~4.6 (m 1H)							
		4.97 (d 4H, 1H)							
		7.0~7.5 (m 8H)							

(問題点を解決するための手段—殺ダニ剤)

本発明の殺ダニ剤は、前記一般式〔I〕で表わされる化合物の1種又は2種以上を有効成分として含有するものであり、有効成分化合物の純品のままでも使用できるが、通常、一般の農薬のとり得る形態、即ち、水和剤、^粉粒剤、乳剤、フロアブル等の形態で使用される。添加剤及び担体としては、固型剤を目的とする場合は、大豆粉、小麦粉等の植物性粉末、珪藻土、燐灰石、石膏、タルク、パイロフィライト、クレイ等の鉱物性微粉末が使用される。

液体の剤型を目的とする場合はケロシン、鉱油、石油、ソルベントナフサ、キシレン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール、アセトン、水等を溶剤として使用する。これらの製剤において、均一なかつ安定な形態をとるために必要ならば界面活性剤を添加することもできる。このようにして得られた水和剤、乳剤、フロアブル等は、水で所定の濃度に希釈して懸濁液あるいは乳濁液

として、粉剤はそのまま、植物に散布する方法で使用される。

なお、本発明化合物は単独でも充分有効であることはいうまでもないが、殺成虫力が弱いため、植物寄生性ハダニに対し殺成虫力を持つ化合物の1種又は2種以上と混用すると極めて有用である。本発明化合物は殺成虫力を持つ化合物以外にも各種の農薬の1種又は2種以上と混合して使用することも出来る。

本発明化合物と混用して使用できる殺ダニ剤や殺虫剤の代表例を以下に示す。

殺ダニ剤(殺菌剤): BCPE、クロルベンジレート、クロルプロピレート、プロクロノール、フェニプロモレート、ケルセン、ジノブトンピナパクリル、クロルフエナミジン、アミトラズ、BPPS、PPPS、ベンジメート、シヘキサチン、ジスタノキサン、ポリナクチン、キノメチオネート、チオキノックス、CPCBS、テトラジホン、テトラスル、シクロプレート、カヤサイド、カヤホープ、3-ノードデシル-1,4-ナフスキノン-2-イルア

セレート、多硫化石灰、

有機燐系殺虫剤（殺ダニ剤）：フェンチオン、フニシトロチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、ESP、バミドチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、マラソン、ジプテレックス、チオメトン、ホスメット、メナゾン、ジクロルガス、アセフェート、EPBP、ジアリホル、メチルパラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、アルデイカーブ、プロポキシニール、ピレスロイド系殺虫剤（殺ダニ剤）：パーメスリン、サイパーメスリン、デカメスリン、フェンバレイト、フェンプロパスリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメスリン、レスメスリン、パルスリン、ジメスリン、プロパスリン、プロスリン、3-フェノキシベンジル-2,2-ジクロロ-1-(4-エトキシフェニル)-1-シクロプロパンカルボキシレート、 α -シアノ-3-フェノキシベンジル-2,2-ジクロロ-1-(4-エトキシフェニル)-1-シクロプロパンカルボキシレート、

高級アルコール硫酸エステル	5 部
珪 藻 土	7 0 〃
ホワイトカーボン	5 〃

以上を混合して微粉に粉碎し、使用に際し水で希釈して懸濁液として散布する。

実施例7 粉 剤

本発明化合物	5 部
タ ル ク	9 4.6 〃
シ リ コ ン	0.3 〃
アルキルフェニルポリオキシエチレン	0.1 〃

以上を混合粉碎し、使用に際してはそのまま散布する。

（発明の効果）

次に試験例を挙げ本発明化合物の殺ダニ活性を示す。

試験例1 アシノワハダニに対する効力

2寸鉢に播種したインゲンの発芽後7～10日を経過した第1本葉上に、有機燐剤抵抗性のアシノワハダニの雄成虫を30頭接種したのち、前記薬剤の実施例5に示された乳剤の処方に従い、化

(RS)は α -フェニル-3-フェノキシベンジル(RS)-2-(4-トリクロロメトキシフェニル)-3-メチルブチレート、

(RS)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル(RS)-2-(2-クロロ-4-トリクロロメチルアニリノ)-3-メチルブチレート、

機械油。

（実施例-殺ダニ剤）

次に製剤の実施例を示すが、添加する担体、界面活性剤等はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例5 乳 剤

本発明化合物	1 0 部
アルキルフェニルポリオキシエチレン	5 〃
ジメチルホルムアミド	5 0 〃
キシレン	3 5 〃

以上を混合溶解し、使用に際し水で希釈して乳濁液として散布する。

実施例6 水和剤

本発明化合物	2 0 部
--------	-------

化合物濃度が500 ppmになるように水で希釈して散布した。散布3日後に成虫を除去し、この3日間に産付された卵に關し、成虫まで発育し得たか否かを11日目に調査し、殺ダニ有効度を求めた。結果を第2表に示した。

第 2 表

化合物番号	殺ダニ有効度 (%)
1	100
3	100
4	100
8	100
14	100
18	100
22	100
28	100

なお、殺ダニ有効度は、次式より求めた。

$$\text{殺ダニ有効度}(\%) = \frac{\text{無処理区成虫数} - \text{処理区成虫数}}{\text{無処理区成虫数}} \times 100$$

出願人：日本曹達株式会社

代理人：伊 藤 晴 之

同：横 山 吉 美